



PCT/IB 0 4 / 0 2 2 8 5
(12.07.04)

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

IB04/2285

REC'D 14 JUL 2004

WIPO

PCT

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

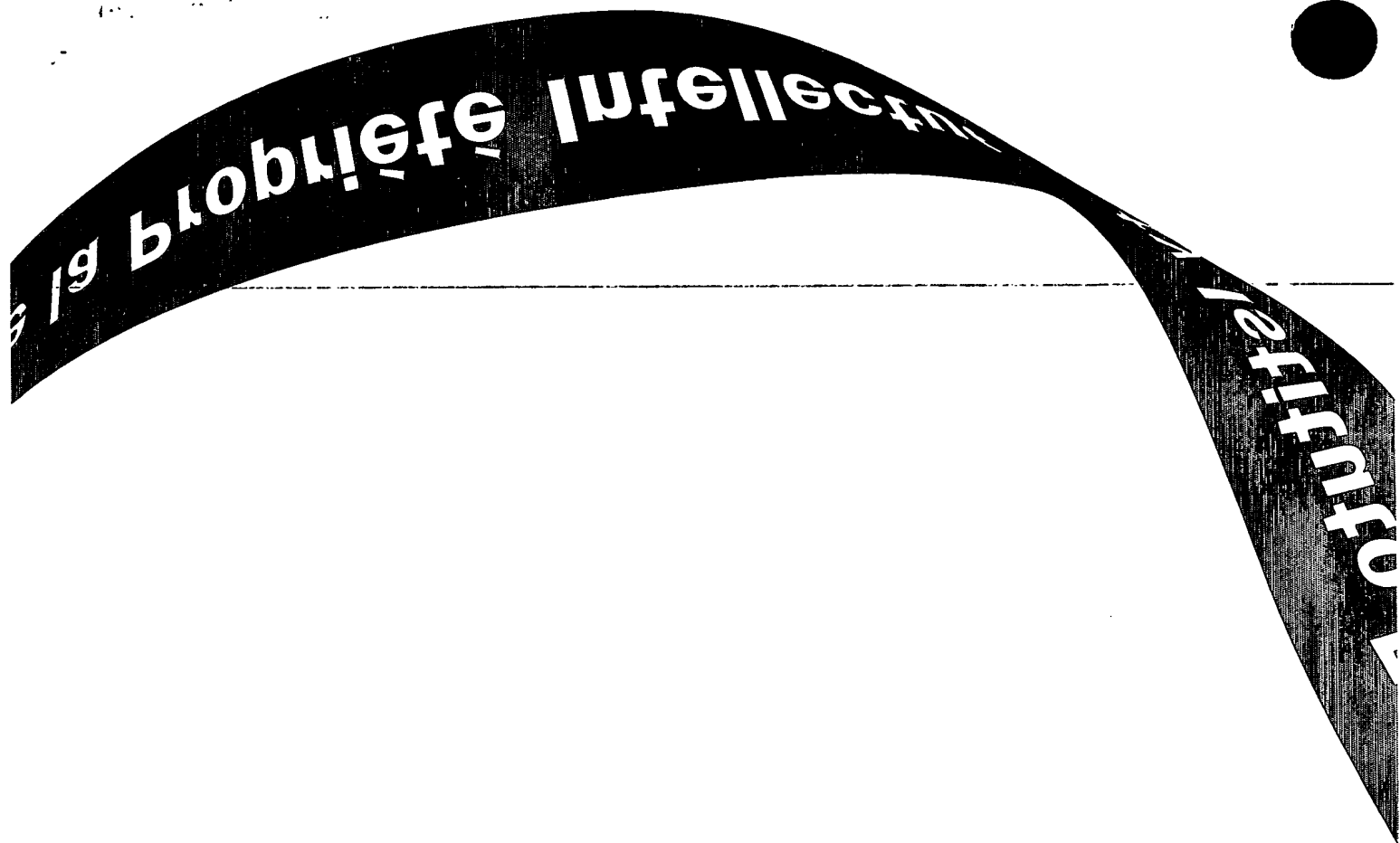
Bern, 24. JUNI 2004

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

H. Jenni
Heinz Jenni



Certificato di deposito per la domanda di brevetto no 01257/03 (Art. 46 cpv. 5 OBI)

L'Istituto Federale della Proprietà Intellettuale accusa ricevuta della domanda di brevetto svizzero specificata in basso.

Titolo:

Processo di recupero del piombo da batterie piombo-acido esaurite con resa elevata e ridotta coproduzione di scorie ed emissioni gassose.

Richiedente:

Kandy S.A.
East 53rd Street, Marbella
Swiss Bank Building
Panama
PA-Panama

Mandatario:

Fiammenghi-Fiammenghi
Via San Gottardo 15
6900 Lugano

Data di deposito: 18.07.2003

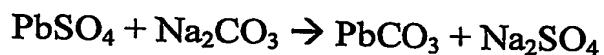
Classificazione provvisoria: H01M

Kandy S.A.

PROCESSO DI RECUPERO DEL PIOMBO DA BATTERIE PIOMBO-
ACIDO ESAURITE CON RESA ELEVATA E RIDOTTA
COPRODUZIONE DI SCORIE ED EMISSIONI GASSOSE

Il recupero del piombo secondario dalle paste elettrodiche recuperate dalle batterie piombo-acido a fine vita avviene con processi pirometallurgici che operano ad elevata temperatura e in presenza di ferro per abbassare la temperatura di esercizio dei forni a circa 1100°C. Questi processi hanno un potenzialmente elevato impatto ambientale, sia per quanto riguarda le emissioni gassose sia per l'elevata coproduzione di scorie classificate come materiale pericoloso da smaltire in discariche speciali. Per quanto concerne le emissioni gassose, le metodologie adottate dai riciclatori di piombo permettono la loro riduzione e controllo, anche se con costi elevati, mentre permane il problema legato all'elevata coproduzione di scorie. La trasformazione del solfato di piombo, presente nelle paste elettrodiche, in carbonato mediante un processo di "carbonatazione" è una tecnica ben nota fra i produttori di piombo secondario. Trattare nei forni carbonato, invece di solfato di piombo, porterebbe vantaggi dal punto di vista della riduzione delle emissioni gassose, della quantità di scoria coprodotta e del consumo energetico. Le metodologie operative fino ad ora adottate per effettuare la conversione del solfato di piombo sono quelle a carbonato di sodio o quella a idrossido di sodio che non riescono, però, a desolfatare completamente o evitare la solubilizzazione di parte dei sali di piombo.

La conversione in carbonato del solfato di piombo puro avviene facilmente secondo la reazione:



Tale reazione risulta spostata a destra in quanto la solubilità del carbonato è di $4,1 \cdot 10^{-6}$ moli/ litro contro $1,4 \cdot 10^{-4}$ moli/litro del solfato.

La composizione reale del pastello, lo stato di cristallizzazione di alcuni composti come l'ossisolfato di piombo (lanarkite) e la presenza di un materiale grigio, avente la stessa composizione del pastello e parti di piombo metallico, rendono questo materiale scarsamente reattivo nei confronti del carbonato di sodio con conseguente solo parziale desolfatazione.

In una desolfatazione industriale tipica condotta con solo carbonato di sodio si ottiene, infatti, una resa di desolfatazione massima intorno al 90%. Si passa, infatti, da un contenuto iniziale di zolfo nel pastello di circa 5,5% ad un valore finale di circa 0,5-0,6%,

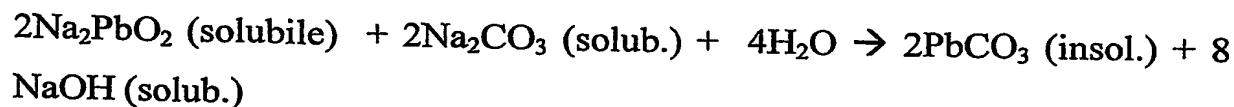
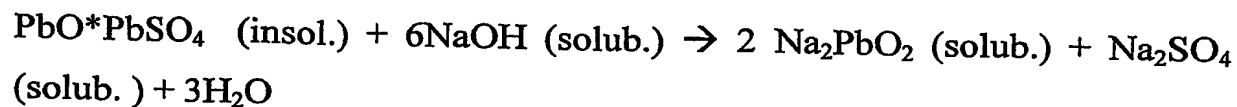
Questa riduzione solo parziale del contenuto di zolfo determina il conseguimento solo di un vantaggio limitato dal pretrattamento di conversione del solfato in quanto, per il recupero del piombo resta fino ad oggi necessario impiegare del ferro, anche se in una quantità ridotta del 60-70% e con una corrispondente riduzione delle scorie coprodotte, tuttavia si deve continuare ad operare alle medesime (alte) temperature come nel processo tradizionale utilizzando un pastello non pretrattato con carbonato di sodio.

Il nuovo brevetto.

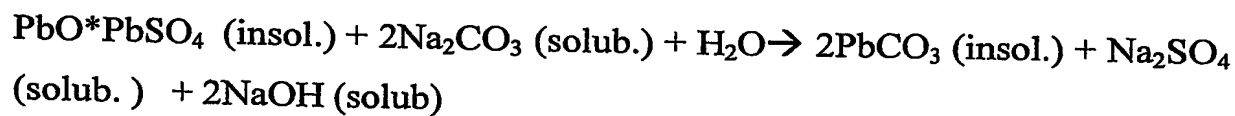
E' stato ora trovato ed è oggetto dell'invenzione qui rivendicata un metodo di desolfatazione praticamente totale del pastello per reazione con una soluzione acquosa contenente oltre al carbonato di sodio anche idrossido di sodio.

L'azione decisiva dell'idrossido di sodio, nella reazione di desolfatazione, è dovuta al fatto che essendo sostanza molto più alcalina del carbonato di sodio,

agisce sulla lanarkite e sul materiale grigio secondo un meccanismo diverso, descritto formalmente nelle seguenti reazioni:



complessivamente:



Tale importante risultato è stato ottenuto, in modo efficiente ed economicamente accettabile, sottoponendo il pastello a trattamento con una soluzione acquosa contenente in opportune proporzioni carbonato di sodio ed idrossido di sodio. L'azione delle soluzioni è agevolata dall'ausilio di una azione di molinatura sulle paste elettrodiche con forze di taglio e di compressione mediante l'utilizzo di mezzi meccanici strusianti, radenti, e comprimenti che permettono di ridurre la quantità di idrossido di sodio a livelli tali da non formare piombiti di sodio solubili.

L'effetto della concentrazione delle soluzioni e dell'azione dell'agitazione sono illustrate nei risultati riportati nella Tabella 1

Tabella 1

Pastello g	Na ₂ C O ₃ g	NaOH g	Tempo Minuti	Temperatura °C	Agitazione	Residuo insolubile %
100	25	3,75	90	70	Molinatura	4-5,5
100	24	8,00	90	70	Palette	3,41
100	24	7,00	90	70	Palette	5,28
100	24	6,00	90	65	Palette	9,00
100	24	0,00	90	65	Palette	40,00

Con il metodo trovato, si ottiene un grado di desolfatazione del pastello che in pratica può considerarsi pressoché totale con tempi di trattamento straordinariamente brevi e senz'altro compatibili con le esigenze di produttività del processo complessivo di recupero del piombo essendo il tempo di trattamento (tempo medio di residenza), generalmente, compreso tra 60 e 90 minuti.

La temperatura di trattamento può essere compresa tra quella ambiente e quella di ebollizione della soluzione, preferibilmente tra 60 e 100°C.

L'aumento della temperatura porta ad una riduzione del tempo di contatto necessario per una completa desolfatazione, ma non cambia sostanzialmente l'efficacia o resa della desolfatazione conseguibile che comunque rimane pressoché totale.

Il rapporto in peso tra l'acqua della soluzione ed il pastello è compreso tra 0,6 e 5, preferibilmente tra 0,7 e 1,2.

Il carbonato di sodio presente nella soluzione è quello stechiometrico che compete ai tenori di solfati presenti nelle paste elettrodiche oltre ad un eccesso compreso tra lo 0,01% ed il 10%. L'idrossido di sodio va aggiunto in modo che il rapporto in peso carbonato/idrossido sia compreso tra 6,4 e 5,5 in modo che acceleri la reazioni di desolfatazione senza che siano presenti in

soluzione piombiti.

Operando con un rapporto carbonato/idrossido inferiore a 5,5, la reazione di desolfatazione avviene in tempi inferiore e se alla fine del trattamento sono presenti in soluzione piombiti solubili, questo non pregiudica l'efficacia del processo in quanto questi possono essere facilmente precipitati con aggiunta di opportune quantità di carbonato di sodio, bicarbonato di sodio, o di CO_2 in modo da riportare il rapporto carbonato/idrossido al valore di 5,5.

La scelta del mix di carbonato ed idrossido di sodio è semplicemente fatta in base a considerazioni di tipo economico tenendo presente che un'alta percentuale di idrossido di sodio velocizza la reazione ma poi occorre abbattere i piombiti in soluzione.

Il rapporto acqua/pastello può essere scelto anche in funzione del successivo trattamento di separazione del pastello desolfatato dalla soluzione (normalmente per sedimentazione, filtrazione e/o centrifugazione). Esso non condiziona la desolfatazione.

Il rapporto acqua/pastello/quantità di carbonato di sodio dipende anche dal successivo trattamento che si intende adottare per la separazione del solfato di sodio che si forma a seguito della descritta reazione di desolfatazione.

Qualora si intenda recuperare per raffreddamento della soluzione il solfato di sodio decaidrato (sale di Glauber) si opterà per un rapporto in peso acqua/pastello inferiore ad 1 mentre se si intende recuperare il solfato di sodio in forma anidra è necessario che esso permanga in soluzione anche dopo la separazione del pastello desolfatato in quanto il suo recupero avviene per eliminazione totale dell'acqua presente con mezzi noti, quali l'evaporazione sotto vuoto, l'essiccamento mediante spray in corrente di aria calda.

Con il pastello desolfatato con il metodo dell'invenzione, sono state effettuate prove di recupero del piombo impiegando come riducente esclusivamente carbone, operando ad una temperatura di $900-950^\circ\text{C}$ per un

tempo da 2 a 3 ore.

L'efficienza del recupero del piombo, riferita al peso del pastello secco non desolfatato, è stata del 71-72% contro il 66% massimo ottenibile con i metodi noti mentre il recupero teorico massimo è del 72-73%, in funzione della composizione del pastello. La quantità di scoria che si forma è dovuta, essenzialmente, a sostanze presenti nel pastello (carbone, collanti, solfato di bario) ed a sostanze estranee apportate dagli involucri esterni delle batterie (sabbia, grasso, unto) oltre al residuo degli ausiliari e flussanti aggiunti alla carica del forno (carbonato di sodio, vetro, ferro) e rappresenta meno del 12% di quella prodotta durante il tradizionale processo pirometallurgico di recupero del piombo.

L'invenzione è più precisamente definita negli esempi riportati che non si intendono esaustivi dell'invenzione stessa e nelle rivendicazioni allegate.

Esempi

Esempio 1

100 Kg di paste elettrodiche denominate pastello sono state caricate in un reattore-mulino cilindrico e sospese in una soluzione costituita da: 100 kg di acqua, 24 kg di carbonato di sodio puro al 99%, 3 kg di idrossido di sodio puro al 99,5%. La sospensione è stata riscaldata alla temperatura di 70°C e tenuta a questa temperatura per 90 minuti. Contemporaneamente la parte solida della sospensione è stata sottoposta ad una azione di forze di compressione e taglio mediante spatole rotanti che strisciavano sulle pareti interne del reattore. Alla fine della reazione è stata separata la parte solida della sospensione ed all'analisi è stato riscontrato un tenore totale di zolfo inferiore allo 0,06%.

La stessa esperienza di desolfatazione è stata ripetuta con quantità sufficienti a caricare un forno industriale ed una carica di 14 ton di pastello desolfatato

con un tenore residuo di umidità del 30% additivato con 0,5 ton di carbone, 0,2 ton di carbonato di sodio e 0,1 ton di vetro, ha dato una resa di 7.320 Kg. di piombo metallico accompagnato da circa 0,4 ton di scoria con un tenore di piombo inferiore al 10%.

Esempio 2

100 Kg di paste elettrodiche denominate pastello sono state caricate in un reattore cilindrico con agitatore a palette e sospese in una soluzione costituita da: 100 kg di acqua, 24 kg di carbonato di sodio puro al 99%, 8 kg di idrossido di sodio puro al 99,5%. La sospensione è stata riscaldata alla temperatura di 70°C e tenuta a questa temperatura per 90 minuti. Alla fine della reazione è stata separata la parte solida della sospensione ed all'analisi è stato riscontrato un tenore totale di zolfo inferiore allo 0,04%.

Rivendicazioni

1. Procedimento di desolfatazione di una miscela solida risultante dalla frantumazione di accumulatori al piombo-acido, costituita da residui di paste elettrodiche contenenti composti del piombo appartenenti al gruppo composto da ossidi, ossi-solfati e solfati, mediante contatto con una soluzione contenente carbonato di sodio nella quantità stechiometrica che compete ai tenori di solfati presenti nelle paste elettrodiche oltre ad un eccesso compreso tra lo 0,01% ed il 10% ed idrossido di sodio in modo che il rapporto in peso carbonato/idrossido sia compreso tra 7,0 e 5,5, nella quale detti composti del piombo sono sospesi, caratterizzato dal fatto che comprende;

sottoporre la fase solida della sospensione ad una azione di sbriciolamento da forze di taglio e di compressione esercitate da mezzi meccanici strusianti, radenti e comprimenti.

2. Procedimento di desolfatazione secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che il rapporto carbonato/idrossido è inferiore a 5,5 e che alla fine della reazione di desolfatazione il piombo in soluzione viene fatto precipitare con aggiunta di quantità opportune di carbonato di sodio, bicarbonato di sodio o di anidride carbonica.

3. Procedimento di desolfatazione secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il rapporto in peso tra l'acqua e detta fase solida sospesa è compreso tra 0,6 e 5.

4. Procedimento di desolfatazione secondo la rivendicazione 1,

caratterizzato dal fatto che il carbonato di sodio in detta soluzione è in eccesso rispetto alla quantità stechiometrica competente alla quantità di solfato presente fino ad un massimo di 10 punti percentuali e il rapporto in peso carbonato/idrossido di sodio può essere compreso tra 5,5 e 7,0.

5. Procedimento di desolfatazione secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il tempo di contatto necessario per una conversione pressoché totale del solfato di piombo in carbonato di piombo è compreso tra 30 e 90 minuti.

6. Procedimento di desolfatazione secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che avviene ad una temperatura compresa fra la temperatura ambiente e quella di ebollizione della soluzione.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che avviene ad una temperatura compresa fra 60 e 100°.

8. Procedimento pirometallurgico di recupero del piombo da residui di paste elettrodiche di accumulatori al piombo-acido senza impiego di ferro nella carica, caratterizzato dal fatto che detti residui sono preventivamente desolfatati secondo il procedimento della rivendicazione 1 fino a risultare sostanzialmente privi di solfato di piombo.

9. Procedimento pirometallurgico di recupero del piombo da residui di paste elettrodiche secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che la carica oltre che da detti residui desolfatati contiene:

carbone in una percentuale in peso compresa tra 4,5 e 8;

silicati in una percentuale in peso compresa tra 1 e 2,5;

carbonato sodico in una percentuale in peso compresa tra 1 e 3;

la temperatura di processo è compresa tra 800 e 1000°C; ed

il tempo di riduzione è compreso tra 2 e 3 ore.

Estratto

Procedimento di desolfatazione di una miscela solida e/o aggregato risultante dalla frantumazione di accumulatori al piombo-acido, costituita da paste elettrodiche contenente composti del piombo appartenenti al gruppo composto da ossidi, composti ossidati e solfati, mediante contatto con una soluzione acquosa di carbonato di sodio e di idrossido di sodio nella quale detti residui solidi contenenti composti del piombo sono sospesi, in cui si sottopone la fase solida della sospensione ad una reazione chimica la cui azione è agevolata da forze di sbriciolamento, di taglio e di compressione esercitate da mezzi meccanici strusianti o radenti e comprimenti, ottenendo in tal modo una desolfatazione pressoché totale.

PCT/IB2004/002285

